

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-339032

(43)Date of publication of application : 21.12.1993

(51)Int.Cl.

C03C 17/22

B32B 17/06

C03C 17/38

C03C 27/00

(21)Application number : 03-193625

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 09.07.1991

(72)Inventor : UJIE YOSHINORI
ASANO TATSUO

(54) SURFACE-MODIFIED GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve adhesive strength by bonding a surface-modified glass which has been coated with polysilazane and baked to a member such as metal, resin, rubber, wood, ceramic with an adhesive.

CONSTITUTION: The polysilazane having 100 to 1,000,000 number average mol.wt. and shown by the formula (R_3, \dots, R_5 are H, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, amino, alkylamino, alkylsilyl, alkoxy, etc.) is dissolved in a solvent (e.g. xylene) or used as such. The glass is coated with the polysilazane by dipping, etc. The solvent concn. is adjusted in accordance with the coating method to control the film thickness. High-frequency heating, etc., are used as the heat source for baking the heating rate is controlled to 0.1-50°C/min, and the baking is preferably conducted at 100-500°C. Although various adhesives can be used as an adhesive to bond the obtained surface-reformed glass to the member such as metal, a two-pack acrylic adhesive is cured at room temp. for 24hr when used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

' [Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP5339032

Publication Title:

JP5339032

Abstract:

Abstract of JP5339032

PURPOSE:To improve adhesive strength by bonding a surface-modified glass which has been coated with polysilazane and baked to a member such as metal, resin, rubber, wood, ceramic with an adhesive. **CONSTITUTION:**The polysilazane having 100 to 1,000,000 number average mol.wt. and shown by the formula (R3,...R5 are H, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, amino, alkylamino, alkylsilyl, alkoxy, etc.) is dissolved in a solvent (e.g. xylene) or used as such. The glass is coated with the polysilazane by dipping, etc. The solvent concn. is adjusted in accordance with the coating method to control the film thickness. High-frequency heating, etc., are used as the heat source for baking the heating rate is controlled to 0.1-50 deg.C/min, and the baking is preferably conducted at 100-500 deg.C. Although various adhesives can be used as an adhesive to bond the obtained surface-reformed glass to the member such as metal, a two-pack acrylic adhesive is cured at room temp. for 24hr when used. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-339032

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 12 月 21 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/22		7003-4G		
B 3 2 B 17/06				
C 0 3 C 17/38		7003-4G		
27/00		7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-193625	(71) 出願人	000003269 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地
(22) 出願日	平成 3 年 (1991) 7 月 9 日	(72) 発明者	氏家 喜則 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		(72) 発明者	浅野 辰男 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内

(54) 【発明の名称】 表面改質ガラス

(57) 【要約】

【目的】 ガラスと、金属、樹脂、ゴム、木材、ガラス、セラミック等の部材とを接着剤により接着する場合、接着性に優れたガラスの提供。

【構成】 ポリシラザンを焼成して得られた熱分解物で被覆されてなることを特徴とする表面改質ガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリシラザンを焼成して得られた熱分解物で被覆されてなることを特徴とする表面改質ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

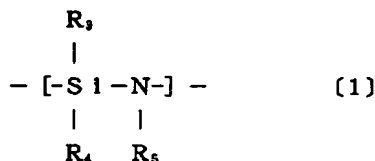
【産業上の利用分野】 本発明は、ガラスと、金属、樹脂、ゴム、木材、ガラス、セラミック等の部材とを接着剤により接着する場合、接着力に優れた表面改質ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ガラスと、金属、樹脂、ゴム、木材、ガラス、セラミック等の部材とを接着剤により接着する場合、ガラスと接着剤との接着性を改善するために各種のプライマーが検討されている。特に、実用的には、 $R_1Si(OR_2)_3$ ；〔但し、 R_1 、 R_2 は炭化水素基である〕で表されるシランカップリング剤でガラスを表面処理することが行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記一般式で表されるシランカップリング剤においては、ガラスと、例えばエポキシ、フェノール、ウレタン、ポリイミド、ポリエステル、ジアリルフタレート、ポリプロピレン、EPDM、メラミン、ABS、塩化ビニル等の接着剤との接着性を向上させるために、 R_1 として、例えばプロピル、エポキシ、アクリル、メタクリル、アミン、ビニル等の官能基を、また、 R_2 として、メチル基又はエチル基を導入したものが多用されているが、シランカップリング*



〔但し、 R_3 、 R_4 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アルコキシ基、又はこれらの基以外で主鎖のケイ素及び窒素に直結する基が炭素である基であり、 R_3 、 R_4 、 R_5 の少なくとも1つの基は水素原子である。〕

【0009】 上記ポリシラザンは、例えば以下の方法で製造されたものが使用される。

①ジハロシランとアンモニアをエーテル溶媒中で反応させて得られたポリシラザン（米国特許第4,397,828号明細書）。

②ジハロシランと塩基との反応によりアダクトを形成させた後、アンモニアと反応させて得られたポリシラザン（特公昭63-16325号公報）。

③無機シラザンを塩基性溶媒中又は塩基性化合物を含む溶媒中で加熱することによって得られたポリシラザン（特開平1-138108号公報）。

④ジハロシランとメチルアミンをエーテル溶媒中で反応

* 剤とガラス表面との密着性は充分ではなかったので、界面剥離を起こしやすいという問題があった。

【0004】 本発明の目的は、上記問題点を解消し、金属、樹脂、ゴム、木材、ガラス、セラミック等の部材とガラスとを接着剤により接着した場合、極めて良好な接着性を示すガラスを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、ポリシラザンを焼成して得られた熱分解物で被覆されてなることを特徴とする表面改質ガラスである。

【0006】 以下、さらに詳しく本発明について説明する。

【0007】 本発明の表面処理が施されるガラスとしては、ほうけい酸ガラス、鉛ガラス、ソーダライムガラス、石英ガラス等があげられ、ガラス成分には特に限定をうけるものではない。また、自動車用ガラス等においては、安全面から2枚のガラスをポリビニルブチラールフィルム等により貼り合わせた構造が採用されているが、本発明においては、そのようなガラス構造体であってもよく、さらには、回路基板等に使用されるガラス布、フィラー等に使用されるガラス粒子等であってもよい。

【0008】 本発明で使用される好ましいポリシラザンは、次の一般式〔1〕で表されるものであり、また、その好ましい数平均分子量は100~1,000,000である。

させて得られたN-メチルポリシラザン（特表昭64-500031号公報）。

⑤メチルジハロシランとアンモニアをジクロロメタン溶媒中で反応させて得られたS-メチルポリシラザン（米国特許第4,482,669号明細書）。

⑥ポリシラザンと金属アルコキシドを反応させて得られたポリメタロシラザン（特開平1-221466号公報、特開平2-84437号公報、特開平2-77427号公報）。

【0010】 ポリシラザンは、一般にはポリシラザンに不活性な例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒で希釈して使用されるが、希釈することなくそのまま使用することもできる。ガラスにポリシラザンを被覆する方法としては、ディッピング法やスピンコート法等が可能であり、ガラス表面の一部又は全面に被覆後、焼成してその熱分解物で被覆する。膜厚を調整するには被覆方法に応じて溶媒濃度を調整する。

【0011】 焼成条件は、昇温速度が0.1~50℃/

分特に1~10℃/分で、焼成温度が100~500℃特に300~400℃であることが好ましい。熱源としては、抵抗加熱、高周波加熱等が使用できる。

【0012】焼成雰囲気は、空気等の酸化性ガス、窒素ガス等の不活性ガス及び水素、アンモニア等の還元性ガス、あるいはこれらの混合ガスのいずれであってもよい。焼成前に室温程度で乾燥することは好ましいことである。乾燥後又は焼成後に被覆は繰り返し行ってもよい。ポリシラザンの熱分解物は上記焼成雰囲気によって生成する主成分は異なる。不活性ガスや還元性ガスの場合には、Si₃N₄、SiC及びそれらの混合物又は混晶等の窒化物や炭化物を主成分とする膜が生成するし、一方、酸化性ガスの場合には、SiO₂、Si₂ON₂及びそれらの混合物又は混晶等の酸化物、酸窒化物、及びSiCを含む酸炭化物を主成分とする膜が生成する。

【0013】上記によって得られた本発明の表面改質ガラスと、金属、樹脂、ゴム、木材、ガラス、セラミック等の部材とを接着するに使用される接着剤としては、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ニトロセルロース、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリアミド、アクリル、フェノキシ、シアノアクリレート等の熱可塑性接着剤、例えばポリエステル、ユリア樹脂、メラミン樹脂、レゾルシノール樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリベンツイミダゾール、アクリル、アクリル酸ジエステル等の熱硬化性接着剤又は紫外線硬化性接着剤、例えば天然ゴム、再生ゴム、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリウレタンゴム、ポリサルファイドゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム等の弾性接着剤及び例えばエポキシ-フェノリック、エポキシ-ポリサルファイド、エポキシ-ナイロン、ニトリル-フェノリック、クロロブレン-フェノリック、ビニル-フェノリック等のアロイ接着剤があげられる。

【0014】

【実施例】以下、実施例と比較例をあげてさらに具体的に本発明を説明する。

【0015】実施例1~2 比較例1~4

市販のソーダライムガラス(20×20×3mm)を表

1に示す処理剤で表面処理した後、その両面に銅部材(SS-41 20×20×40mm)を表1に示す接着剤で接着した。

【0016】ここで使用されたペルヒドロポリシラザンとは、上記一般式〔1〕において、R₃、R₄、R₅の全てが水素原子で構成されているものである。ポリシラザンのガラスへの被覆は、キシレン溶媒で希釈した溶液にディッピングすることにより行い、膜厚を0.5μmとした。ディッピング後、管状炉に装入し、窒素雰囲気中、10℃/分の昇温速度で400℃まで昇温し30分保持による焼成を行ってから室温まで冷却した。

【0017】また、上記表面改質されたガラスと銅部材との接着は、二液型アクリル系接着剤(電気化学工業株式会社製商品名「ハードロックC-323-03」)を用いた場合には室温で24時間の養生を、一方、二液型ウレタン系接着剤(電気化学工業株式会社製商品名「ハードロックUX-2000S」)を用いた場合には80℃で3時間後、室温で24時間の養生を行って実施した。

【0018】比較例1は、市販のシランカップリング剤(日本ユニカ株式会社製商品名「A-172」)でガラス表面を処理し、接着剤として二液型アクリル系接着剤を用い、室温で24時間養生した。比較例2は、市販のヘキサメチルジシラザンでガラス表面を処理し、接着剤として二液型アクリル系接着剤を用い、室温で24時間養生した。また、比較例3と比較例4は、未処理ガラスを接着剤として二液型接着剤を用いて銅部材と接着した。

【0019】得られた接合体について、恒温槽付インストロン引張試験機(モデル1123型)を用い、温度80℃、引張速度1mm/分の条件で抗張力を測定し、また、以下の基準による接着性の肉眼観察を行った。これらの結果を表1に示す。

接着性観察:

凝集破壊; C 界面破壊; A 凝集破壊とガラス破壊; D

【0020】

【表1】

表 1

		ガラスの表面処理剤	接 着 剤	接着性	抗張力 (Kg/cm ²)
実 施 例	1	γヒドロキシラジカル の熱分解物	二液型アクリル系	D	64
	2	γヒドロキシラジカル の熱分解物	二液型ウレタン系	D	89
比 較 例	1	市販シランカップリング 剤	二液型アクリル系	A	61
	2	市販γヒドロキシラジカル	二液型アクリル系	A	59
	3	未処理	二液型アクリル系	A	10
	4	未処理	二液型ウレタン系	A	17

【0021】

【発明の効果】本発明の表面改質ガラスは、従来のシランカップリング剤等の表面処理剤で処理されたガラスに比べて、金属、樹脂、ゴム、木材、ガラス、セラミック

等との部材と接着剤により接着した場合、強力に接着する。本発明の表面改質ガラスは、それ自体をガラス部材として、また、上記のように他の部材と接合して自動車用ガラスや建材等の用途として使用される。

30